

012990276 **Image available**

WPI Acc No: 2000-162128/200015

XRAM Acc No: C00-050848

XRPX Acc No: N00-120944

Positive radiation-sensitive mixture used in copying material for making printing plate, e.g. lithographic printing plate, especially computer-to-plate process, contains infrared absorbing betaine cyanine dye with pyrimidintrione group

Patent Assignee: AGFA-GEVAERT AG (GEVA); AGFA-GEVAERT GMBH (GEVA); GASCHLER O (GASC-I)

Inventor: ELSAESSER A; GASCHLER O; JUNG J; SCHLOSSER H

Number of Countries: 027 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19834746	A1	20000203	DE 1034746	A	19980801	200015 B
EP 978376	A2	20000209	EP 99114554	A	19990724	200015
JP 2000206687	A	20000728	JP 99219238	A	19990802	200041
US 20020006575	A1	20020117	US 99362857	A	19990729	200212
US 6492093	B2	20021210	US 99362857	A	19990729	200301

Priority Applications (No Type Date): DE 1034746 A 19980801

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19834746 A1 15 G03F-007/039

EP 978376 A2 G B41C-001/10

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 2000206687 A 12 G03F-007/004

US 20020006575 A1 G03F-007/00

US 6492093 B2 G03C-001/77

Abstract (Basic): DE 19834746 A1

NOVELTY - Positive radiation-sensitive mixture containing a water-insoluble organic polymeric binder, which dissolves or at least swells in aqueous alkaline solution, contains, as infrared (IR)-absorbing dye, a betaine or betaine anionic cyanine dye (I) with a pyrimidin-2,4,6-trion-6-yl-substituted (poly)methin group.

DETAILED DESCRIPTION - Positive radiation-sensitive mixture containing a water-insoluble organic polymeric binder, which dissolves or at least swells in aqueous alkaline solution, contains, as infrared (IR)-absorbing dye, a betaine or betaine anionic cyanine dye of formula (I):

with a pyrimidin-2,4,6-trion-6-yl-substituted (poly)methin group;
R1-8=hydrogen (H), R or 6-10 C aryl, optionally mono- or poly-substituted by R;

R=halogen, sulfonate, carboxylate, phosphonate, hydroxyl (OH), 1-4 carbon (C) alkoxy, nitro, amino or mono- or di-(1-4 C alkyl)-amino;

R9, R10=linear or branched 1-6 C alkyl, 7-16 C aralkyl or 6-10 C aryl, optionally mono- or poly-substituted by R;

R11, R12=optionally substituted 1-4 C alkyl or 6-10 C aryl;

Z1, Z2=sulfur (S), di-(1-4 C alkyl)methylene or ethen-1,2-diyl;

A=C or a chain with conjugated double bonds forming a delocalized pi-electron system between the quaternary nitrogen (N) atoms of the 3H-indolium, quinolinium or benzothiazolium group and the enolate oxygen (I) atom of the pyrimidin-2,4,6-trione group.

USE - The mixture is used as radiation-sensitive layer of copying material, which is used in the production of printing plates by selective exposure with IR radiation and development with an aqueous alkaline solution (all claimed). It is useful for making lithographic printing plates, especially for direct imaging by the computer-to-plate (CTP) process.

ADVANTAGE - In existing materials, the increase in solubility obtained by reheating is reversible on storage at room temperature. If they are processed immediately after heating, the development properties change and this can cause reproduction problems. These materials also contain halogenated cationic additives, which can decompose to environmentally harmful products under unfavorable conditions. The present materials contain no diazonium compounds, no

heat- or acid-hardening amino compounds and no silver halide compounds and eliminate the need for additional process stages, e.g. reheating or re-exposure after exposure and development.

pp; 15 DwgNo 0/0

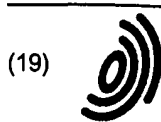
Title Terms: POSITIVE; RADIATE; SENSITIVE; MIXTURE; COPY; MATERIAL; PRINT; PLATE; LITHO; PRINT; PLATE; COMPUTER; PLATE; PROCESS; CONTAIN; INFRARED; ABSORB; BETAINE; CYANINE; DYE; GROUP

Derwent Class: A89; E23; G06; P83; P84

International Patent Class (Main): B41C-001/10; G03C-001/77; G03F-007/00; G03F-007/004; G03F-007/039

International Patent Class (Additional): C09B-023/00; C09B-067/24; C09B-067/42; G03C-001/73; G03F-007/038; G03F-007/09; G03F-007/26; G03F-007/30; G03F-007/40

File Segment: CPI; EngPI



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 978 376 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.02.2000 Patentblatt 2000/06

(51) Int. Cl.⁷: B41C 1/10

(21) Anmeldenummer: 99114554.1

(22) Anmeldetag: 24.07.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstrecksstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Elsässer, Andreas, Dr.
65510 Idstein (DE)
- Jung, Jörg, Dr.
65439 Flörsheim (DE)
- Schlosser, Hans-Joachim, Dr.
65207 Wiesbaden (DE)

(30) Priorität: 01.08.1998 DE 19834746

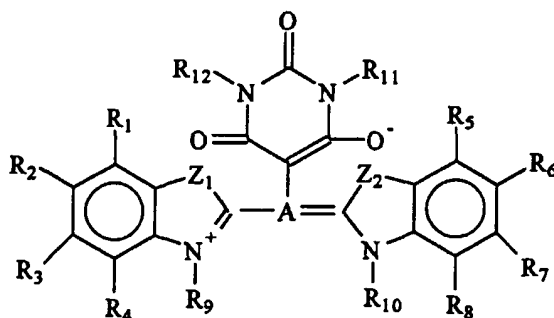
(71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG
51373 Leverkusen (DE)

(74) Vertreter:
Plate, Jürgen, Dr. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle-Albert,
Rheingaustrasse 190
65203 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• Gaschler, Otfried, Dipl.-Ing.
65205 Wiesbaden (DE)

(54) Strahlungsempfindliches Gemisch mit IR-absorbierenden, betainischen oder betainisch-anionischen Cyaninfarbstoffen und damit hergestelltes Aufzeichnungsmaterial

(57) Die Erfindung betrifft ein positiv arbeitendes, strahlungsempfindliches Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen lösliches oder zumindest quellbares organisches polymeres Bindemittel und mindestens einen IR-absorbierenden betainischer oder betainisch-anionischer Cyaninfarbstoff der Formel (I)



(I)

enthält, worin

- R¹ bis R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C₁-C₄)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C₁-C₄)Alkylamino-, Di(C₁-C₄)alkylaminogruppe oder eine (C₆-C₁₀)-Arylgruppe, die gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C₁-C₄)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C₁-C₄)Alkylamino- und/oder Di(C₁-C₄)alkylaminogruppen substituiert ist, darstellen,
- R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C₁-C₈)Alkyl-, eine (C₇-C₁₆)Aralkyl- oder eine (C₆-C₁₀)Arylgruppe, die jeweils gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C₁-C₄)Alkoxy-,

EP 0 978 376 A2

EP 0 978 376 A2

- R^{11} und R^{12} Nitro-, Amino-, (C_1-C_4) Alkylamino- und/oder $Di(C_1-C_4)$ alkylaminogruppe/n substituiert ist, darstellen, unabhängig voneinander (C_1-C_4) Alkyl- oder (C_6-C_{10}) Arylgruppen darstellen, die ihrerseits substituiert sein können,
- Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander ein Schwefelatom, eine $Di(C_1-C_4)$ alkylmethylengruppe oder eine Ethen-1,2-diylgruppe darstellen und
- A ein Kohlenstoffatom oder eine Kette mit konjugierten Doppelbindungen darstellt, die die Bildung eines delokalisierten π -Elektronensystems zwischen dem quartären Stickstoffatom des 3H-Indolium-, Chinolinium- oder Benzothiazoliumrests und dem Enolat-Sauerstoffatom des Pyrimidin-2,4,6-trionrests bewirkt.

Das mit diesem Gemisch hergestellte Aufzeichnungsmaterial läßt sich nach der bildmäßigen Laserbelichtung problemlos ohne zusätzliche Verarbeitungsschritte (wie Nacherwärmung oder Nachbelichtung) mit einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickeln. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Druckform für den Offsetdruck aus dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein positiv arbeitendes, strahlungsempfindliches Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen lösliches, organisches, polymeres Bindemittel und einen IR-absorbierenden Farbstoff oder Pigment enthält. Daneben betrifft sie ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer Schicht aus diesem Gemisch sowie ein Verfahren zur Herstellung lithographischer Druckplatten. Die Schicht weist eine hohe Lichtempfindlichkeit im IR-Bereich auf, so daß das Aufzeichnungsmaterial für die direkte Bebilderung nach dem Computerto-plate (CTP)-Verfahren geeignet ist.

[0002] Die Verwendung von Farbstoffen und Pigmenten als IR-Absorber in strahlungsempfindlichen Gemischen ist aus dem Stand der Technik bekannt. So umfaßt das Aufzeichnungsmaterial gemäß der WO 96/20429 eine Schicht mit IR-absorbierenden Rußpigmenten, 1,2-Naphthochinon-2-diazid-sulfonsäureester oder -carbonsäureester und ein Phenolharz. Die 1,2-Naphthochinon-2-diazid-sulfonsäure oder -carbonsäure kann auch direkt mit den Hydroxygruppen des Phenolharzes verestert sein. Die Schicht wird zunächst vollflächig mit UV-Strahlen und anschließend bildmäßig mit IR-Laserstrahlen belichtet. Durch die Einwirkung der IR-Strahlen werden bestimmte Bereiche der durch die UV-Strahlung löslich gemachten Schicht wieder unlöslich. Es handelt sich also um ein negativ arbeitendes System. Die Verarbeitung des Materials ist somit relativ aufwendig.

[0003] In der EP-A 0 784 233 ist ebenfalls ein negativ arbeitendes Gemisch beschrieben, das a) Novolak und/oder Polyvinylphenol, b) Aminoverbindungen zum Härten der Komponente a), c) einen Cyanin- und/oder Polymethinfarbstoff, der im nahen IR-Bereich absorbiert, sowie d) photochemische Säurebildner enthält.

[0004] In der nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung DE 197 39 302 ist ein positiv arbeitendes, IR-sensitives Gemisch beschrieben, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrigem Alkali dagegen lösliches, zumindest quellbares Bindemittel und darin dispergierte Rußpartikel umfaßt, wobei die Rußpartikel die für die bildmäßige Differenzierung wesentliche strahlungsempfindliche Komponente darstellen.

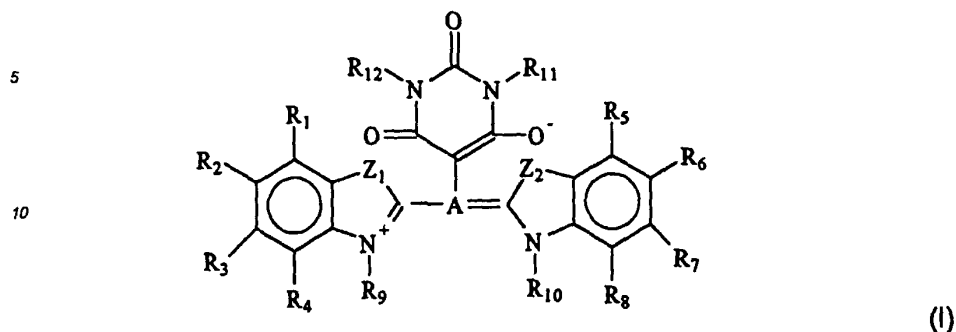
[0005] In der WO 97/39894 sind Schichten beschrieben, die lösungsinhibierende Zusätze enthalten. Solche Zusätze vermindern die Löslichkeit der unbelichteten Bereiche der Schicht bei der Entwicklung in wäßrig-alkalischen Lösungen. Bei den Zusätzen handelt es sich neben verschiedenen Pigmenten insbesondere um kationische Verbindungen, speziell Farbstoffe und kationische IR-Absorber, wie Chinolincyaninfarbstoffe, Benzothiazolcyaninfarbstoffe oder Mero-cyanine. Werden diese Schichten jedoch 5 bis 20 s lang auf 50 bis 100°C erwärmt, so verlieren die Zusätze wieder ihre inhibierende Wirkung.

[0006] Das in der EP-A 0 823 327 offenbarte positiv arbeitende Gemisch enthält als IR-Absorber Cyanin-, Polymethin-, Squarylium-, Croconium-, Pyrylium- oder Thiopyrylium-Farbstoffe. Die meisten dieser Farbstoffe sind kationisch und zeigen einen inhibierenden Effekt. Außerdem sind viele davon halogenhaltig. Unter ungünstigen Voraussetzungen können daraus umweltschädliche Zersetzungsprodukte entstehen. Offenbart sind auch einige betainische Farbstoffe sowie ein anionischer Farbstoff (Verbindung S-9 auf Seite 7). Nach der Schichttrocknung bewirkt dieser anionische Farbstoff jedoch aufgrund seiner hohen Anzahl an Sulfonatgruppen in der Regel ein Auskristallisieren bzw. Ausfällen von Schichtbestandteilen, was zu deutlich schlechteren Eigenschaften der IR-sensitiven Schicht führt und eine mangelnde Schichtkosmetik hervorruft.

[0007] Der Nachteil der aus dem Stand der Technik bekannten Schichtzusammensetzungen ist, daß der Löslichkeitszuwachs, der durch das Nacherwärmen erreicht wird, nach Lagerung bei Raumtemperatur reversibel ist. Wird eine Druckplatte nicht unmittelbar nach einer Erwärmung (z.B. Wärmeschränk) weiterverarbeitet, so ändern sich die Entwicklungseigenschaften, was zu Reproduzierungsproblemen bei der Verarbeitung der Aufzeichnungsmaterialien führen kann. Wie bereits erwähnt, können bei ungünstigen Voraussetzungen durch halogenhaltige kationische Zusätzen sogar umweltschädliche Zersetzungsprodukte entstehen.

[0008] Aufgabe der Erfindung war es, ein strahlungsempfindliches Gemisch der eingangs beschriebenen Art bereitzustellen, das weder Diazoniumverbindungen, noch wärme- oder säurehärtenden Aminoverbindungen, aber auch keine Silberhalogenidverbindungen enthält und neben einer bildmäßigen Belichtung und Entwicklung keinen zusätzlichen Arbeitsschritt wie Nacherwärmen oder Nachbelichten benötigt.

[0009] Gelöst wird die Aufgabe mit einem positiv arbeitenden, strahlungsempfindlichen Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen lösliches oder zumindest quellbares organisches polymeres Bindemittel und mindestens einen IR-absorbierenden Farbstoff enthält und dadurch gekennzeichnet ist, daß der IR-absorbierende Farbstoff ein betainischer oder betainisch-anionischer Cyaninfarbstoff der Formel (I) ist



worin

- 20 R^1 bis R^8 unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C₁-C₄)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C₁-C₄)Alkylamino-, Di(C₁-C₄)alkylaminogruppe oder eine (C₆-C₁₀)Arylgruppe, die gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C₁-C₄)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C₁-C₄)Alkylamino- und/oder Di(C₁-C₄)alkylaminogruppen substituiert ist, darstellen,
- 25 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C₁-C₆)Alkyl-, eine (C₇-C₁₆)Aralkyl- oder eine (C₆-C₁₀)Arylgruppe, die jeweils gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C₁-C₄)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C₁-C₄)Alkylamino- und/oder Di(C₁-C₄)alkylaminogruppen substituiert ist, darstellen,
- 30 R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander (C₁-C₄)Alkyl- oder (C₆-C₁₀)Arylgruppen darstellen, die ihrerseits substituiert sein können,
- Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander ein Schwefelatom, eine Di(C₁-C₄)-alkylmethylengruppe oder eine Ethen-1,2-diylgruppe darstellen und
- A ein Kohlenstoffatom oder eine Kette mit konjugierten Doppelbindungen darstellt, die die Bildung eines delokalisierten π -Elektronensystems zwischen dem quartären Stickstoffatom des 3H-Indolium-, Chinolinium- oder Benzothiazoliumrestes und dem Enolat-Sauerstoffatom des Pyrimidin-2,4,6-trionrestes bewirkt.
- 35

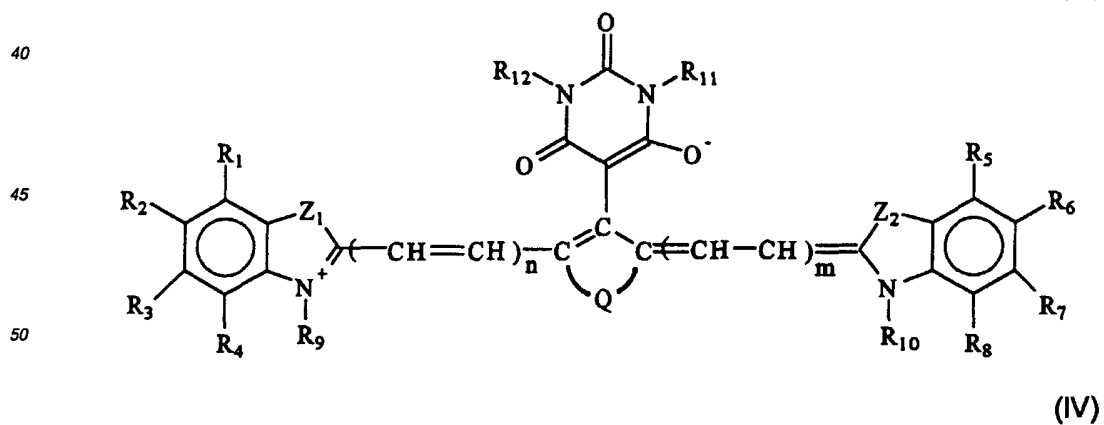
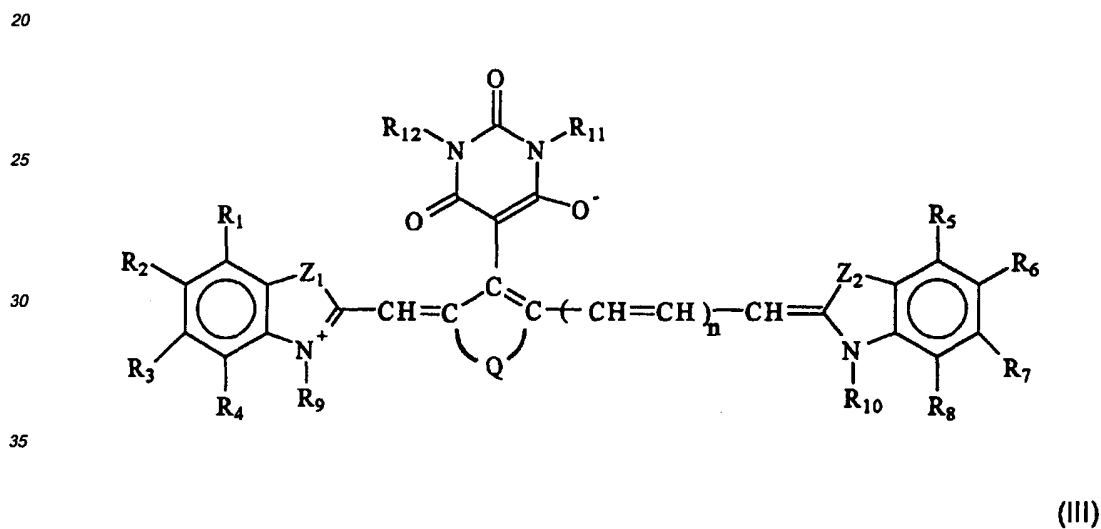
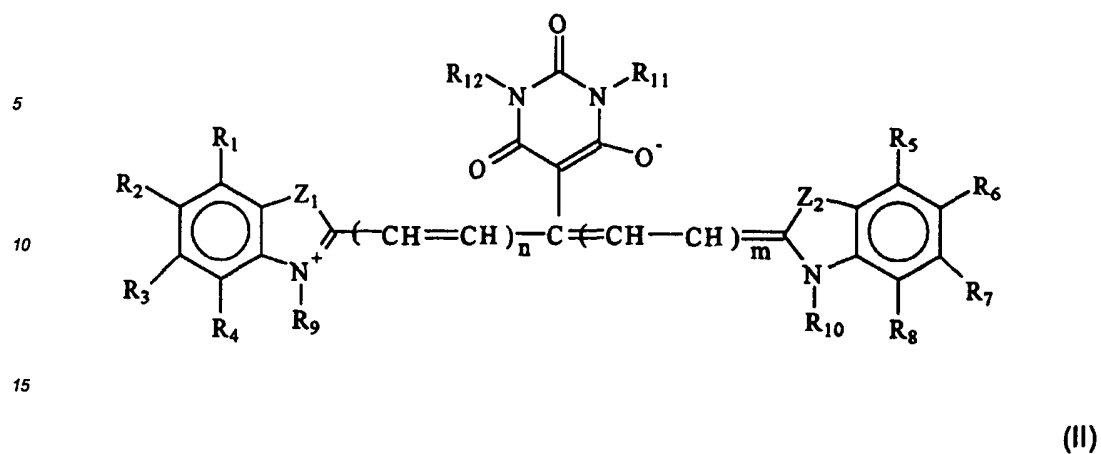
[0010] Die Kette mit den konjugierten Doppelbindungen ist dabei im allgemeinen 3 bis 15 Kohlenstoffatome lang. Ein delokalisiertes π -Elektronensystem erstreckt sich normalerweise auch zwischen den beiden bicyclischen Ringsystemen. Bevorzugt sind Farbstoffe mit symmetrischem Aufbau, d.h. solche, in denen die (teil-)aromatischen Reste in der Formel (I) in gleicher Weise substituiert sind und in denen $n = m$ ist. Sie sind synthetisch auch leichter zugänglich.

[0011] Die genannte (C₁-C₄)Alkoxygruppe ist vorzugsweise eine Methoxy- oder Ethoxygruppe, während die (C₇-C₁₆)Aralkylgruppe vorzugsweise eine Benzylgruppe ist. Die Halogenatome sind allgemein Chlor-, Brom- oder Jodatome. R^{11} und R^{12} sind bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sec-Butyl-, tert-Butyl-, Phenyl- oder Naphthalin-1- oder -2-yl-Gruppen, wobei die beiden Reste besonders bevorzugt gleich und ebenso besonders bevorzugt Methylgruppen sind. Als "betainisch" werden die Verbindungen der Formel (I) bezeichnet, weil sie neben dem quartären Stickstoffatom des 3H-Indolium-, Chinolinium- oder Benzothiazolium-Rings die in der Formel dargestellte Pyrimidin-2,4,6-trion-enolatgruppe enthalten. Daneben können Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Phosphonatgruppen vorhanden sein, so daß die Verbindungen insgesamt anionisch-betainisch sein können. Die Anzahl dieser anionischen Gruppen sollte allgemein nicht mehr als 5 betragen. Die Gegenionen dieser anionischen Gruppen sind allgemein Alkali- oder Erdalkali-Kationen, speziell Natrium- oder Kaliumionen, daneben auch Ammoniumionen oder Mono-, Di-, Tri- oder Tetraalkylammoniumionen. Wenn Amino-, (C₁-C₄)Alkylamino- oder Di(C₁-C₄)alkylaminogruppen in dem Cyaninfarbstoff der Formel I vorhanden sind, dann ist deren Anzahl geringer oder höchstens genau so groß wie die der Carboxylat-, Sulfonat- und/oder Phosphonatgruppen, damit der Farbstoff betainisch-anionisch bzw. betainisch bleibt.

50

55

[0012] Bevorzugt sind betainische bzw. betainisch-anionische Cyaninfarbstoffe der folgenden Formeln (II) bis (IV)



55
worin

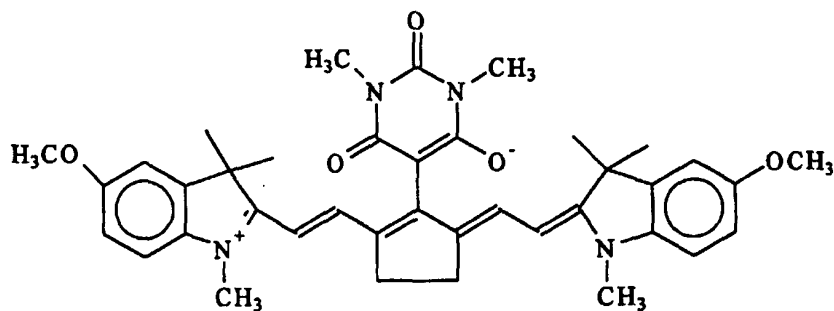
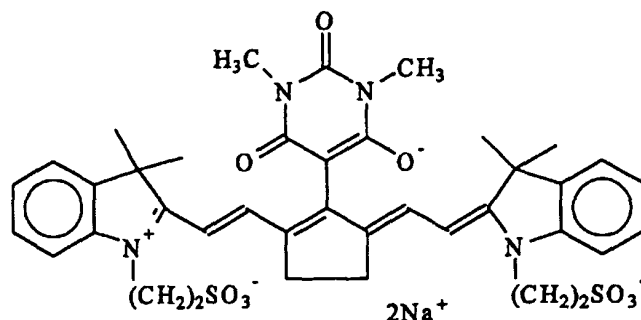
n und m ganze Zahlen von 1 bis 8 sind, mit der Maßgabe, daß $n + m = 2$ oder größer ist, und

Q die zur Bildung eines 4- bis 7-gliedrigen, iso- oder heterocyclischen Ringes erforderlichen Glieder darstellt.

[0013] Der unter Einschluß von Q gebildete Ring ist bevorzugt ein (C₄-C₇)Cycloalken, besonders bevorzugt Cyclopenten. Der genannte 4- bis 7-gliedrige Ring kann auch substituiert sein, insbesondere mit Halogenatomen, Hydroxygruppen, Alkoxygruppen, Nitrogruppen, Aminogruppen, Alkylaminogruppen, Dialkylaminogruppen, Carboxygruppen, Sulfogruppen, Phosphonsäuregruppen. Die Heteroatome sind insbesondere Stickstoff-, Sauerstoff- und/oder Schwefelatome. Es können auch mehrere Heteroatome in dem Ring vorkommen.

[0014] Neben den Verbindungen der Formeln (III) und (IV) sind schließlich auch strukturisomere Verbindungen geeignet, in denen das Enolat des Pyrimidin-2,4,6-trions nicht an den 4- bis 7-gliedrigen iso- oder heterocyclischen Ring, sondern an ein Kohlenstoffatom der die beiden bicyclischen Reste verbindenden Kohlenstoffkette gebunden ist. Besonders bevorzugt sind ferner Farbstoffe, in denen $n = m = 1$ ist.

[0015] In dem erfindungsgemäßen Gemisch eignen sich besonders die nachstehend aufgeführten IR-absorbierenden betainischen oder betainisch-anionischen Cyaninfarbstoffe F1 bis F3 (der kationische Farbstoff F4* diente zu Vergleichszwecken und ist daher mit * markiert).



F2

5

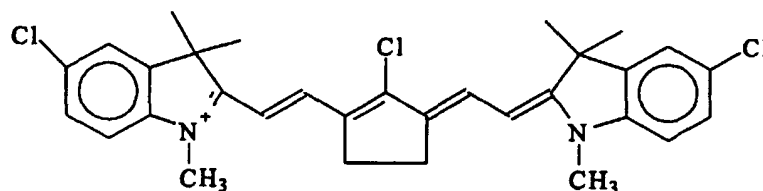
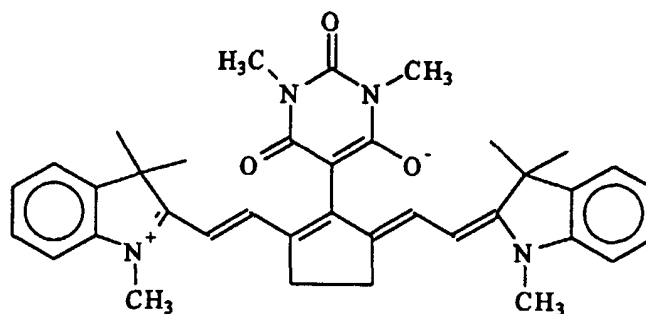
10

F3

15

20

25



F4*

p-Toluolsulfonat

[0016] Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die anionisch-betainisch IR-absorbierenden Zusätze noch keine löslichkeitsinhibierende Wirkung auf die Schicht ausüben, sondern in der Regel die Löse- bzw. Quellgeschwindigkeit in wäßrig-alkalischen Entwicklern fördern. Betainische IR-absorbierende Zusätze können eine inhibierende Wirkung aufweisen, verhalten sich aber nach einer kurzzeitigen Nacherwärmung nahezu inert, d.h. sie erfahren keinen Löslichkeitszuwachs in wäßrig-alkalischen Entwicklern.

[0017] Der Anteil des IR-absorbierenden Farbstoffs beträgt allgemein 0,2 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe des Gemisches. Durch Kombinieren geeigneter IR-absorbierender Farbstoffe können nicht nur schmale IR-Bereiche genutzt werden, sondern der ganzen Wellenlängenbereich des nahen IR-Spektrums. Zur Abdeckung des IR-Bereiches von 700 bis 1200 nm, insbesondere von 800 bis 1100 nm, sind in der Regel mindestens zwei IR-absorbierende Farbstoffe erforderlich.

[0018] Das organische, polymeres Bindemittel ist vorzugsweise ein Bindemittel mit aciden Gruppen, deren pK_s -Wert bei weniger als 13 liegt. Dadurch ist gewährleistet, daß die Schicht in wäßrig-alkalischen Entwicklern löslich oder zumindest quellbar ist. Allgemein ist das Bindemittel ein Polymerisat oder Polykondensat, beispielsweise ein Polyester, Polyamid, Polyurethan oder Polyharnstoff. Besonders geeignet sind auch Polykondensate und Polymerisate mit freien phenolischen Hydroxylgruppen, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von Phenol, Resorcin, einem Kresol, einem Xylenol oder einem Trimethylphenol mit Aldehyden - speziell Formaldehyd - oder Ketonen erhalten werden. Geeignet sind auch Kondensationsprodukte aus sulfamoyl- oder carbamoylsubstituierten Aromaten und Aldehyden oder Ketonen. Polymerisate von bis-methylol-substituierten Harnstoffen, Vinylethern, Vinylalkoholen, Vinylacetalen oder Vinylamiden sowie Polymerisate von Phenylacrylaten und Copolymerisate von Hydroxyphenyl-maleimiden sind ebenfalls geeignet. Weiterhin sind Polymere mit Einheiten aus Vinylaromaten, N-Aryl-(meth)acrylamiden oder Aryl-(meth)acrylaten zu nennen, wobei diese Einheiten jeweils noch eine oder mehrere Carboxygruppen, phenolische Hydroxygruppen, Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppen aufweisen können. Spezifische Beispiele sind Polymere mit Einheiten aus (2-Hydroxy-phenyl)-(meth)acrylat, aus N-(4-Hydroxy-phenyl)-(meth)acrylamid, aus N-(4-Sulfamoyl-phenyl)-(meth)acrylamid, aus N-(4-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzyl)-(meth)acrylamid, aus 4-Hydroxy-styrol oder aus Hydroxyphenyl-maleimid. Die Polymere können zusätzlich Einheiten aus anderen Monomeren, die keine aciden Einheiten besitzen, enthalten. Solche Einheiten sind Vinylaromaten, Methyl(meth)acrylat, Phenyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, Methacrylamid oder Acrylnitril. In diesem Zusammenhang steht die Bezeichnung "(Meth)acrylat" für Acrylat und/oder Methacrylat. Entsprechendes gilt für "(meth)acrylamid" usw.

[0019] Der Anteil des Bindemittels beträgt im allgemeinen 40 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99,4 Gew.-%, beson-

ders bevorzugt 80 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

[0020] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Polykondensationsprodukt ein Novolak, bevorzugt ein Cresol/Formaldehyd- oder ein Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak, wobei der Anteil an Novolak mindestens 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht aller Bindemittel.

[0021] Die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Gemisches können schließlich auch durch feinteilige, nicht inhibierend wirkende, lösliche oder dispergierbare Farbstoffe, die im IR-Bereich praktisch nicht absorbieren, beeinflusst bzw. gesteuert werden. Geeignet sind hierfür insbesondere Triarylmethan-, Azin-, Oxazin-, Thiazin- und Xanthenfarbstoffe. Der Anteil der gegebenenfalls zusätzlich in dem Gemisch vorhandenen Farbstoffe beträgt allgemein 0,01 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

[0022] Neben den genannten Komponenten kann das Gemisch weitere Zusätze, die nicht schichtinhibierend wirken, enthalten, z.B. Rußpigmente als zusätzliche IR-Absorber, Tenside (bevorzugt fluorhaltige Tenside oder Silikon-Tenside), Polyalkylenoxide zur Steuerung der Acidität der aciden Einheiten und niedermolekulare Verbindungen mit aciden Einheiten zur Erhöhung der Entwicklungsgeschwindigkeit. Das Gemisch enthält jedoch keine Bestandteile, die bei Einwirkung von Strahlung im ultravioletten oder sichtbaren Bereich des Spektrums Einfluß auf die Tageslichtempfindlichkeit haben könnten.

[0023] Bindemittel und IR-absorbierender, betainischer oder betainisch-anionischer Cyaninfarbstoff liegen allgemein als Gemisch vor, können jedoch auch separate Schichten bilden. Durch die separate Anordnung von Bindemittel und IR-absorbierenden Farbstoffen kann häufig eine erhöhte Lichtempfindlichkeit und eine bessere Stabilität gegenüber wäßrig-alkalischen Entwicklerlösungen erreicht werden. In dieser Ausführungsform liegt die Farbstoffschicht allgemein über der Bindemittelschicht. Aufgrund der Härte der Farbstoffschicht ist gleichzeitig die Empfindlichkeit der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials vermindert. Die Farbstoffschicht besteht in dieser Ausführungsform vorzugsweise allein aus einem oder mehreren der betainischen oder betainisch-anionischen Cyaninfarbstoffen. Die genannten, nur gegebenenfalls vorhandenen, nicht IR-sensitiven Farbstoffe befinden sich in der darunter liegenden Bindemittelschicht.

[0024] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und einer positiv arbeitenden, IR-sensitiven Schicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schicht aus dem beschriebenen Gemisch besteht. Das erfindungsgemäße Gemisch läßt sich jedoch auch für andere Zwecke, z.B. als Photoresist, einsetzen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger, einer Schicht, die überwiegend oder vollständig aus mindestens einem der genannten Bindemittel besteht und einer Schicht, die im wesentlichen aus mindestens einem der beschriebenen IR-absorbierenden, betainischen oder betainisch-anionischen Farbstoffe oder einem Gemisch dieser Farbstoffe mit Triarylmethan-, Azin-, Oxazin-, Thiazin- und/oder Xanthenfarbstoffen besteht (in der angegebenen Schichtenfolge). Die Farbstoffschicht kann auch noch mattierend wirkende Partikel, z.B. SiO_2 -Partikel oder Pigmente, enthalten. Additive zur Verbesserung der Gleichmäßigkeit können in untergeordneten Mengen ebenfalls darin vorkommen.

[0025] Zur Herstellung des Aufzeichnungsmaterials wird das erfindungsgemäße Gemisch in einem Lösemittelgemisch gelöst, das mit den Bestandteilen des Gemisches nicht irreversibel reagiert. Das Lösemittel ist auf das vorgesehene Beschichtungsverfahren, die Schichtdicke, die Zusammensetzung der Schicht, sowie die Trocknungsbedingungen abzustimmen. Als Lösemittel geeignet sind allgemein Ketone, wie Methyläthylketon (= Butanon), daneben chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Trichlorethylen oder 1,1,1-Trichlorethan, Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Propanol, Ether, wie Tetrahydrofuran, Glykolmonoalkylether, wie Ethylenglykolmonoalkylether oder Propylenglykolmonoalkylether und Ester, wie Butylacetat oder Propylenglykolmonoalkyletheracetat. Es können auch Gemische verwendet werden, die zudem für spezielle Zwecke Lösemittel wie Acetonitril, Dioxan, Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid oder Wasser enthalten können. Zur Herstellung der Doppelschicht (Bindemittelschicht + Farbstoffschicht) können für die beiden Beschichtungsvorgänge die gleichen oder auch verschiedene Lösemittel eingesetzt werden.

[0026] Der Schichtträger in dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial ist bevorzugt eine Aluminiumfolie oder ein Verbund aus einer Aluminium- und einer Polyesterfolie. Die Aluminiumoberfläche ist vorzugsweise aufgeraut, eloxiert und mit einer Verbindung hydrophiliert, die mindestens eine Phosphonsäure- oder Phosphonateinheit enthält. Vor der Aufrauhung kann eine Entfettung und Beizung mit Laugen sowie eine mechanische und/oder chemische Voraufrauhung erfolgen.

[0027] Auf diesen Schichtträger wird dann eine Lösung des erfindungsgemäßen Gemisches aufgebracht und getrocknet. Die Dicke der IR-sensitiven Schicht beträgt allgemein 1,0 bis 5,0 μm , bevorzugt 1,5 bis 3,0 μm . Im Fall der Doppelschicht beträgt die Dicke der Bindemittelschicht allgemein 1,0 bis 5,0 μm , bevorzugt 1,5 bis 3,0 μm , während die Farbstoffschicht im Vergleich dazu deutlich dünner ist und allgemein eine Dicke von nur 0,01 bis 0,3 μm , bevorzugt 0,015 bis 0,10 μm , aufweist.

[0028] Um die Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials zu schützen, insbesondere vor mechanischer Einwirkung, kann auch noch ein Deckschicht aufgebracht werden. Sie besteht im allgemeinen aus mindestens einem wasserlös-

lichen polymeren Bindemittel wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, teilverseiften Polyvinylacetaten, Glatine, Kohlehydraten oder Hydroxyethyl-cellulose und wird aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion hergestellt, die gegebenenfalls geringe Mengen, d.h. weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtungslösemittel für die Deckschicht, an organischen Lösemitteln enthalten kann. Die Dicke der Deckschicht beträgt bis zu 5,0 µm, bevorzugt 0,1 bis 3,0 µm, besonders bevorzugt 0,15 bis 1,0 µm.

[0029] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung einer Flachdruckform, in dem das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial mit Infrarotstrahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend in einem üblichen wäßrig-alkalischen Entwickler bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C entwickelt wird. Beim Entwickeln wird die eventuell vorhandene wasserlösliche Deckschicht mit entfernt.

[0030] Zur Entwicklung können für Positiv-Platten allgemein übliche Entwickler eingesetzt werden. Bevorzugt sind Entwickler auf Silikat-Basis, die ein Verhältnis von SiO₂ zu Alkalioxid von mindestens 1 aufweisen. Dadurch ist sichergestellt, daß die Aluminiumoxidschicht des Trägers nicht geschädigt wird. Bevorzugte Alkalioxide sind Na₂O und K₂O, sowie Mischungen davon. Neben Alkalisilikaten kann der Entwickler weitere Komponenten enthalten, wie Puffersubstanzen, Komplexbildner, Entschäumer, organische Lösemittel in geringen Mengen, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Tenside und/oder Hydrotrope.

[0031] Die Entwicklung wird bevorzugt bei Temperaturen von 20 bis 40 °C in maschinellen Verarbeitungsanlagen durchgeführt. Zur Regenerierung werden Alkalisilikatlösungen verwendet mit Alkaligehalten von 0,6 bis 2,0 mol/l. Diese Lösungen können das gleiche Siliciumdioxid/Alkalioxid-Verhältnis wie der Entwickler besitzen (in der Regel ist es jedoch niedriger) und ebenfalls weitere Zusätze enthalten. Die erforderlichen Mengen an Regenerat müssen auf die verwendeten Entwicklungsgeräte, täglichen Plattendurchsätze, Bildanteile etc. abgestimmt werden und liegen im allgemeinen bei 1 bis 50 ml pro Quadratmeter Aufzeichnungsmaterial. Eine Regelung der Zugabe kann beispielsweise über die Leitwertmessung erfolgen, wie in der EP-A 0 556 690 beschrieben.

[0032] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial kann nötigenfalls anschließend mit einem geeigneten Korrekturmittel bzw. Konservierungsmittel nachbehandelt werden.

[0033] Zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der fertigen Druckform und damit zur Steigerung der Druckauflage kann die Schicht kurzzeitig auf erhöhte Temperaturen erwärmt werden ("Einbrennen"). Dadurch steigt auch die Resistenz der Druckform gegenüber Auswaschmitteln, Korrekturmitteln und UV-härtbaren Druckfarben. Eine solche thermische Nachbehandlung ist u.a. in der DE-A 14 47 963 (= GB-A 1 154 749) beschrieben.

[0034] Die nachfolgenden Beispiele erläutern im Detail den Gegenstand der Erfindung. In den Beispielen steht Gt für Gewichtsteil(e). Prozent- und Mengenverhältnisse sind, wenn nichts anderes angegeben ist, in Gewichtseinheiten zu verstehen, d.h. Prozente sind als Gewichtsprozente zu verstehen, soweit nichts anderes angegeben ist. Vergleichsverbindungen bzw. Vergleichsbeispiele sind mit Sternchen (*) markiert.

[0035] Zuerst wurden die löseinhibierenden bzw. lösevermittelnden Eigenschaften der IR-Farbstoffe über die Bestimmung der Schichtabtragsrate vor und nach einer bildmäßigen Erwärmung in einem wäßrig-alkalischem Entwickler wie folgt ermittelt:

1. Anfertigung der Grundrezeptur.

2. Zugabe der zu untersuchenden Zusätze zur Grundrezeptur.

3. Aufbringen der Lösungen auf einen geeigneten Träger, so daß nach dem Trocknen eine Schichtdicke von 1,9 +/- 0,1 µm entsteht.

4. Bestimmung der Abtragsrate mittels Küvettenentwicklung in einem Zeitraum von 30 s bis 6 min.

5. War die Abtragsrate niedriger als bei einer mitvermessenen Grundrezeptur, so besaß der Zusatz eine lösungssteigernde Eigenschaft und entsprach dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial.

6. Wies der Zusatz eine inhibierende Wirkung auf so wurde eine Probe bei 50 bis 160°C für 5 bis 20 s nacherwärmt und die Abtragsrate, wie unter Punkt 4. beschrieben, durchgeführt. Dabei wurde ein möglicher Schichtverlust durch die Nacherwärmung berücksichtigt. Blieb die inhibierende Wirkung im Vergleich zur Grundrezeptur erhalten, so entsprach dies ebenfalls dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial.

Beispiel 1

[0036] Es wurde eine Grundrezeptur hergestellt aus

1a	4,87 Gt 20,00 Gt 2,00 Gt	meta-/para-Kresol/Formaldehyd-Novolak, Ethylenglykol-monomethylether/Butanon (6:4) und destilliertem Wasser,
----	--------------------------------	--

der folgende Farbstoffe zugegeben wurden:

1b*	0,04 Gt	Cyaninfarbstoff (kationisch) F4,
1c	0,04 Gt	Cyaninfarbstoff (betainisch) F1,
1d	0,04 Gt	Cyaninfarbstoff (betainisch) F2,
1e	0,04 Gt	Cyaninfarbstoff (betainisch) F3,
1f*	0,04 Gt	Flexoblau 630, ein kationischer Farbstoff der BASF AG

[0037] Die so hergestellten Beschichtungslösungen wurden auf in Salzsäure aufgerauhte, in Schwefelsäure anodierte und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolien aufgebracht. Nach 2 min Trocknen bei 100°C lag die Schichtdicke bei 1,9 +/- 0,1 µm.

Bestimmung der Abtragsraten ohne Nacherwärmung

[0038] Die Entwicklung erfolgte in einer Küvette bei einer Temperatur von 23°C mit einem Kaliumsilikatentwickler, der K₂SiO₃ (Normalität 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 % O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 % Pelargonsäure enthielt.

Tabelle 1a

Küvettenentwicklungs- zeit [s]	Abtragsraten ohne Nacherwärmung [g/m ²]					
	1a*	1b*	1c	1d	1e	1f*
30	0,02	0,01	0,11	0,09	0,06	0,05
60	0,11	0,05	0,12	0,10	0,13	0,07
120	0,34	0,23	0,25	0,24	0,27	0,18
240	0,59	0,43	0,67	0,59	0,61	0,60
360	0,96	0,61	0,85	0,84	0,85	0,81

[0039] Tabelle 1a zeigt, daß die Beispiele 1b bis 1e in einigen Ausführungsformen eine löslichkeitsinhibierende Wirkung auf die Schicht ausüben, jeweils im Vergleich zu einer Schicht ohne IR-Farbstoffe (1a*).

Bestimmung der Abtragsraten mit Nacherwärmung

[0040]

5

Tabelle 1 b

10

15

Küvettenentwicklungszeit [s]	Abtragsrate nach 20 s Erwärmen auf 50°C [g/m ²]				
	1b*	1c	1d	1e	1f*
30	0,05	0,02	0,05	0,01	0,02
60	0,15	0,04	0,08	0,02	0,03
120	0,44	0,12	0,12	0,17	0,18
240	0,85	0,41	0,49	0,51	0,52
360	1,21	0,77	0,75	0,86	0,75

20 [0041] Bei Nacherwärmungen von 5 sec bei 50°C entsprachen die Abtragsraten den ursprünglichen Abtragsraten (ohne Nacherwärmung).

Tabelle 1c

25

30

35

KEZ** [s]	Abtragsrate nach 5 s Erwärmen auf 160°C [g/m ²]					Abtragsrate nach 20 s Erwärmen auf 160°C [g/m ²]				
	1b*	1c	1d	1e	1f*	1b*	1c	1d	1e	1f*
30	0,10	0,01	0,01	0,02	0,01	0,10	0,01	0,02	0,03	0,01
60	0,20	0,02	0,03	0,07	0,05	0,19	0,05	0,03	0,09	0,04
120	0,28	0,17	0,16	0,15	0,19	0,36	0,17	0,15	0,14	0,22
240	0,65	0,57	0,56	0,58	0,60	0,98	0,54	0,54	0,56	0,59
360	1,09	0,76	0,74	0,76	0,73	1,46	0,76	0,76	0,71	0,70

KEZ** = Küvettenentwicklungszeit

40 [0042] Die Tabellen 1b und 1c zeigen deutlich, daß nur das Vergleichsbeispiel 1b*, das einen kationischen IR-absorbierenden Farbstoff enthält, nach einer Nacherwärmung eine Löslichkeitssteigerung in einer wäßrig-alkalischen Lösung erfährt.

Beispiel 2

45 [0043] Es wurden Beschichtungslösungen hergestellt aus

0,87 Gt *meta-/para*-Kresol-Formaldehyd-Novolak,
 0,10 Gt Polyhydroxystyrol,
 4,50 Gt Tetrahydrofuran,
 50 1,80 Gt Ethylenglykolmonoalkylether,
 2,70 Gt Methanol und
 0,03 Gt IR-Absorber (siehe Tabelle 2).

55

Tabelle 2

Beispiel	IR-Absorber
2a*	Ohne Absorber

Tabell 2 (fortgesetzt)

Beispiel	IR-Absorber
2b*	Rußpigment, Typ HCC der Firma Grolman
2c	F1
2d	F2
2e	F3

[0044] Diese Lösungen wurden auf in Salzsäure aufgerauhte, in Schwefelsäure anodisierte und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolien aufgebracht. Nach 2 min Trocknen bei 100°C lag die Schichtdicke bei 2 µm.

[0045] Diese Aufzeichnungsmaterialien wurden dann in einem Außentrommelbelichter mit Infrarotstrahlung belichtet. Dabei wurde ein Laser mit einer Leistung von 7,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 120 U/min und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt.

[0046] Die Entwicklung erfolgte in einem herkömmlichen Entwicklungsautomaten bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,8 m/min und einer Temperatur von 23°C mit einem Kaliumsilikatentwickler, der K₂SiO₃ (Normalität 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 % O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 % Pelargonsäure enthielt.

[0047] In Tabelle 3 wird die Bildwiedergabe von Rasterpunkten eines Testkeils dargestellt.

Tabelle 3

Beispiel	Wiedergabe der Prozentrasterpunkte)*	Wiedergabe der offenen Rastertiefen
2a*	keine Aufentwicklung	keine Aufentwicklung
2b*	4	97
2c	3	98
2d	3	99
2e	2	98

*: Bestimmt wurde, wieviele Stufen eines 100-stufigen 60er-Raster-Testkeils mit einer Flächendeckung von 0 bis 100 % (in Stufen zu je 1 % zunehmend) bei dem jeweiligen Aufzeichnungsmaterial noch sichtbar waren. Die Angabe "4" bedeutet beispielsweise, daß die Stufe mit 4 % Flächendeckung gerade noch sichtbar war.

[0048] Die Tabelle zeigt, daß Aufzeichnungsmaterialien ohne IR-Absorber nicht aufentwickelt werden konnten. Bei dem Rußpigment enthaltenden Aufzeichnungsmaterial (Versuch 2b*) war die Wiedergabe der Prozentrasterpunkte deutlich schlechter, auch war die Wiedergabe der offenen Rastertiefe weniger gut.

Beispiel 3

[0049] Dieses Beispiel zeigt die Weißlichtstabilität bei erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien gegenüber Schichten mit Diazoverbindungen.

a) Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

0,60 Gt *meta-/para*-Cresol-Formaldehyd-Novolak,
 0,10 Gt F2,
 6,00 Gt Tetrahydrofuran und
 4,00 Gt Ethylenglykol-monomethylether.

b*) Es wurde eine weitere Beschichtungslösung hergestellt, die der Beschichtungslösung gemäß (a) entsprach, jedoch zusätzlich 0,20 Gt Diazoverbindung (Veresterungsprodukt aus 1 mol 2,3,4-Trihydroxybenzophenon und 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid) enthielt.

[0050] Diese Lösungen wurden auf in Salzsäure aufgerauhte, in Schwefelsäure anodisierte und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolien aufgebracht. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C lag die Schichtdicke bei 2 µm.

[0051] Diese Aufzeichnungsmaterialien wurden dann mit in einem Außentrommelbelichter mit Infrarotstrahlung belichtet. Dabei wurde in Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Leistung von 7,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 120 U/min und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt (vor der IR-Belichtung wurden die Platten 0 Minuten, 1 Stunde, 1 Tag oder 1 Woche dem Tageslicht ausgesetzt).

[0052] Die Entwicklung erfolgte in einem herkömmlichen Entwicklungsautomaten bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,8 m/min und einer Temperatur von 23°C mit einem Kaliumsilikatentwickler, der K₂SiO₃ (Normalität 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 % O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 % Pelargonsäure enthielt.

Tabelle 4

Entwicklungsverhalten nach Einwirkung von Tageslicht			
Beispiel	0 min Einwirkung	1 h Einwirkung	1 Woche Einwirkung
3a	standardmäßig	standardmäßig	standardmäßig
3b*	standardmäßig	totaler Schichtabtrag	---

[0053] Die Tabelle zeigt, daß die diazohaltige Schicht beim Entwickeln komplett abgetragen wurde, wenn vorher 1 Stunde lang (oder weniger) Tageslicht auf das Aufzeichnungsmaterial eingewirkt hatte. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial war dagegen unempfindlich gegenüber Tageslicht und ließ sich auch noch problemlos verarbeiten, wenn es eine Woche lang (oder mehr) dem Tageslicht ausgesetzt war.

Beispiel 4

[0054] Dieses Beispiel zeigt den Vorteil von IR-Farbstoffen mit und ohne Indikatorfarbstoffen im Vergleich zu rußsensibilisierten Aufzeichnungsmaterialien im Bezug auf mechanischen Oberflächenangriff.

[0055] Es wurden Beschichtungslösungen hergestellt aus

- 0,72 Gt *meta-/para-Cresol/Formaldehyd-Novolak*,
- 0,10 Gt Copolymer aus (2-Hydroxy-phenyl)-methacrylat und Methylmethacrylat (M_w: 4.000) und
- 0,05 Gt 2,4-Dihydroxy-benzophenon sowie
- 0,02 Gt Flexoblau 630 der Fa. BASF (nur in den Schichten 4b und 4d*) bzw.
- 0,08 Gt F 3 (nur in den Schichten 4a und 4b) bzw.
- 0,04 Gt Rußpigment Typ HCC der Fa. Grolman (nur in den Schichten 4c* und 4d*).

[0056] Diese Lösungen wurden auf in Salzsäure aufgerauhte, in Schwefelsäure anodisierte und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolien aufgebracht. Nach 2 min Trocknen bei 100°C lag die Schichtdicke bei 2 µm.

[0057] Die Aufzeichnungsmaterialien wurden dann in einem Außentrommelbelichter mit Infrarotstrahlung belichtet. Dabei wurde der auch in den vorangegangenen Beispielen verwendete Nd-YAG-Laser mit einer Leistung von 7,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 120 U/min und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt.

[0058] Vor der Entwicklung wurden die Aufzeichnungsmaterialien in einem Härteprüfgerät vorbehandelt. Dabei rollte ein Gummirad mit einem Durchmesser von etwa 1 bis 2 cm und einer Breite der Lauffläche von etwa 1 mm über das zu prüfende Material. Mit Hilfe von Gewichten wurde der Anpreßdruck wie aus der Tabelle ersichtlich eingestellt.

[0059] Die Entwicklung erfolgte in einem herkömmlichen Entwicklungsautomaten bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,8 m/min und einer Temperatur von 23°C mit einem Kaliumsilikatentwickler, der K₂SiO₃ (Normalität 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 % O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 % Pelargonsäure enthielt.

[0060] Tabelle 5 zeigt die Resultate nach Behandlung der Aufzeichnungsmaterialien mit dem Härteprüfgerät. Entsprechend der mechanischen Empfindlichkeit der Beschichtungsfläche zeigen sich Abdruckspuren (in der Tabelle als "Spuren" bezeichnet) auf dem Material.

Tabelle 5

Beispi l	Einwirkend Masse auf ein Laufrad [N]			
	0,5	1	2	5
4a	-	Spuren	Spuren	Spuren
4b	-	-	-	Spuren
4c*	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
4d*	-	-	Spuren	Spuren

[0061] Aufzeichnungsmaterialien mit zusätzlichem Indikatorfarbstoff sind weniger empfindlich gegen mechanische Einwirkungen. Die Tabelle zeigt ferner, daß IR-sensibilisierte Aufzeichnungsmaterialien weniger abdruckempfindlich sind als rußpigmentierte.

[0062] Auf die IR-sensitive Schicht des Aufzeichnungsmaterials gemäß Beispiel 4a wurde dann eine wäßrige Lösung eines Polyvinylalkohols (K-Wert 4; Restacetylgruppengehalt 12 %) entsprechend EP-A 0 290 916 aufgebracht und getrocknet. Nach dem Trocknen betrug die Dicke der so hergestellten Deckschicht 0,2 µm. Bei der Prüfung des so hergestellten Materials (Beispiel 4e) in der beschriebenen Weise waren keine Abdruckspuren mehr feststellbar.

Beispiel 5

[0063] Beispiel 5 zeigt den Einfluß von IR-Absorbermischungen auf Aufzeichnungsmaterialien.

[0064] Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

0,85 Gt *meta-/para*-Cresol/Formaldehyd-Novolak,
 0,06 Gt Styrol/Acrylat-Copolymer (M_w 6500; Säurezahl 205),
 4,50 Gt Tetrahydrofuran,
 1,80 Gt Ethylenglykolmonoalkylether,
 2,70 Gt Methanol.

[0065] Mit dieser Lösung vermischt wurden

a)	0,04 Gt	F 1 oder
b)	0,04 Gt	F 1 und
	0,04 Gt	Rußpigment Typ HCC der Fa. Grolman oder
c)	0,04 Gt	Rußpigment Typ HCC d.Fa. Grolman.

[0066] Die jeweiligen Beschichtungslösungen wurden auf Aluminiumfolien aufgebracht, die vorher in Salzsäure aufgeraut, in Schwefelsäure anodisierte und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophiliert worden waren. Nach 2 min Trocknen bei 100 °C lag die Schichtdicke bei 2 µm.

[0067] Die Aufzeichnungsmaterialien wurden dann mit folgenden Lasersystemen belichtet:

- a) einem Außentrommelbelichter; dabei wurde ein Laser mit Wellenlänge von 830 nm, einer Leistung von 5,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 120 U/min und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt,
- b) einem Innentrommelbelichter; dabei wurde ein Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm, einer Leistung von 8,0 W, einer Schreibgeschwindigkeit von 367 m/s und einer Strahlbreite von 10 µm eingesetzt.

[0068] Die Entwicklung erfolgte in einem herkömmlichen Entwicklungsautomaten bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1,0 m/min und einer Temperatur von 23°C mit einem Kaliumsilikatentwickler, der K_2SiO_3 (Normalität 0,8 mol/l in Wasser) sowie 0,2 % O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 und 0,4 % Pelargonsäure enthält.

Tabelle 7

Beispiel	Aufentwicklung bei Laserbelichtung 830 nm	Aufentwicklung bei Laserbelichtung 1064 nm
5a	gerade Hintergrund frei	nicht entwickelbar
5b	Hintergrund frei	Hintergrund frei
5c	Hintergrund frei	Hintergrund frei

[0069] Die Tabelle zeigt, daß durch geeignetes Abmischen von IR-Absorbern eine Sensibilisierung im gesamten Bereich von 830 nm bis 1064 nm möglich ist.

Beispiel 6

[0070] Es wurde eine Beschichtungslösung hergestellt aus

4,87 Gt *meta-/para*-Cresol/Formaldehyd-Novolak
20,00 Gt Ethylenglykol-monomethylether und
2,00 GT Butanon

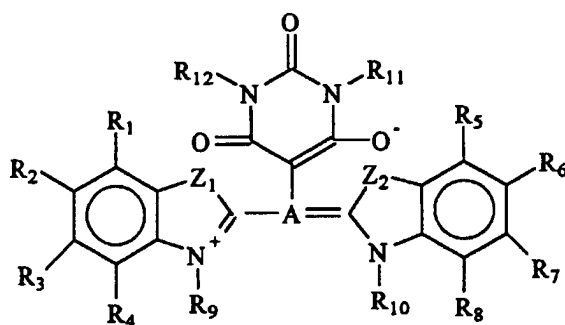
[0071] Die Lösungen wurden auf den im Beispiel 5 beschriebenen Träger aufgebracht und getrocknet (2 min; 100 °C). Die Schichtdicke betrug dann 2 µm.

[0072] Auf die so hergestellte Bindemittelschicht wurden dann Lösungen des betainisch-anionischen Farbstoffs F1 (Beispiel 6a), des betainischen Farbstoffs F2 (Beispiel 6b) oder des betainischen Farbstoffs F3 (Beispiel 6c) in Wasser/Isopropanol (1 : 1) aufgebracht und getrocknet, so daß die Schichtdicke jeweils 0,02 µm betrug.

[0073] Wie im vorangehenden Beispiel beschrieben, wurde dann die Empfindlichkeit der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials gegen mechanische Einwirkung untersucht. In keinem der Beispiele 6a bis 6c waren Spuren des Laufrades feststellbar.

Patentansprüche

1. Positiv arbeitendes, strahlungsempfindliches Gemisch, das ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen lösliches oder zumindest quellbares organisches polymeres Bindemittel und mindestens einen IR-absorbierenden Farbstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der IR-absorbierende Farbstoff ein betainischer oder betainisch-anionischer Cyaninfarbstoff der Formel (I) ist

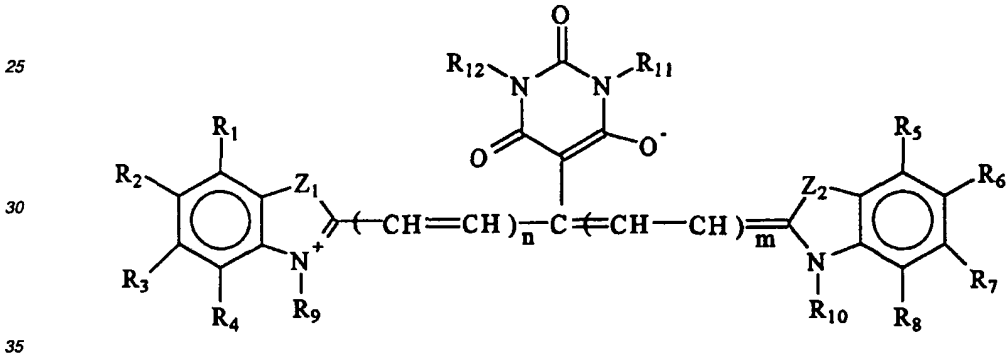


(I)

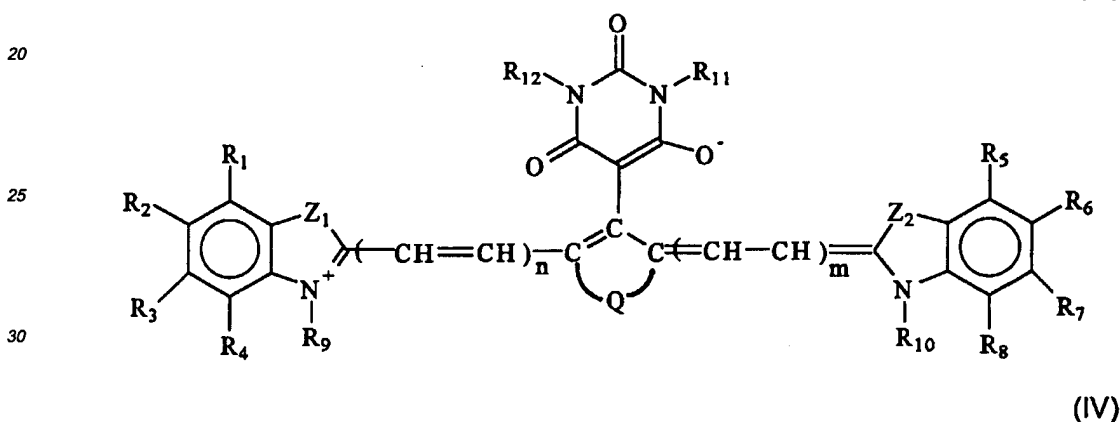
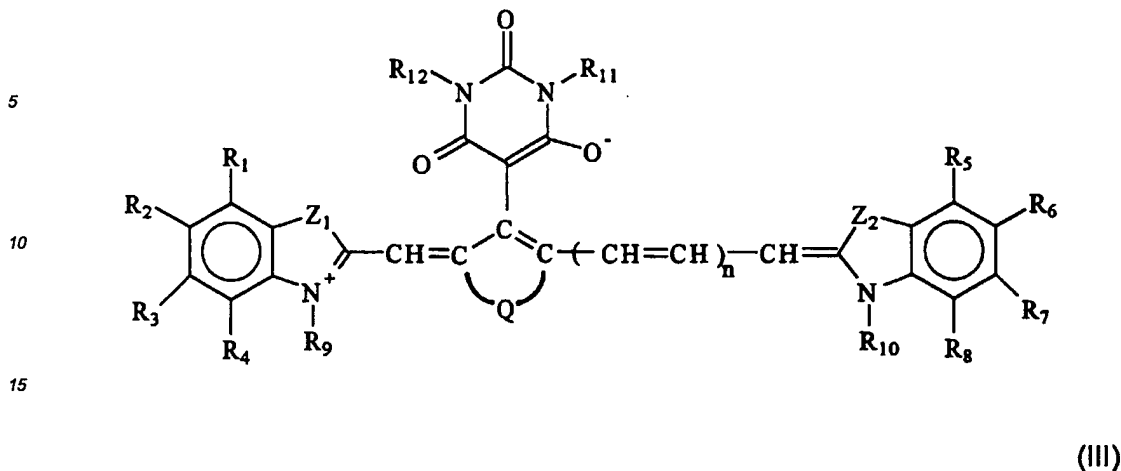
worin

R¹ bis R⁸ unabhängig voneinander ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Sulfonat-, Carboxylat-, Phos-

- phonat-, Hydroxy-, (C₁-C₄)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C₁-C₄)Alkylamino-, Di(C₁-C₄)alkylamino- oder eine (C₆-C₁₀)Arylgruppe, die gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C₁-C₄)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C₁-C₄)Alkylamino- und/oder Di(C₁-C₄)alkylaminogruppen substituiert ist, darstellen,
- 5 R^9 und R^{10} unabhängig voneinander eine geradkettige oder verzweigte (C₁-C₆)Alkyl-, eine (C₇-C₁₆)Aryl- oder eine (C₆-C₁₀)Arylgruppe, die jeweils gegebenenfalls ihrerseits mit einem oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Sulfonat-, Carboxylat-, Phosphonat-, Hydroxy-, (C₁-C₄)Alkoxy-, Nitro-, Amino-, (C₁-C₄)Alkylamino- und/oder Di(C₁-C₄)alkylaminogruppen substituiert ist, darstellen,
- 10 R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander (C₁-C₄)Alkyl- oder (C₆-C₁₀)Arylgruppen darstellen, die ihrerseits substituiert sein können,
- Z^1 und Z^2 unabhängig voneinander ein Schwefelatom, eine Di(C₁-C₄)alkylmethylengruppe oder eine Ethen-1,2-diylgruppe darstellen und
- 15 A ein Kohlenstoffatom oder eine Kette mit konjugierten Doppelbindungen darstellen, die die Bildung eines delokalisierten π -Elektronensystems zwischen dem quartären Stickstoffatom des 3H-Indolium-, Chinolinium- oder Benzothiazoliumrestes und dem Enolat-Sauerstoffatom des Pyrimidin-2,4,6-trionrestes bewirkt.
- 20 2. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der betainische bzw. betainisch-anionische Cyaninfarbstoff einer der Formeln (II) bis (IV) entspricht



(II)



35

worin

40 n und m ganze Zahlen von 1 bis 8 sind, mit der Maßgabe, daß $n + m = 2$ oder größer ist, und
 Q die zur Bildung eines 4- bis 7-gliedrigen, iso- oder heterocyclischen Ringes erforderlichen Glieder darstellt.

- 45 3. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der unter Einschluß von Q gebildete Ring ein (C₄-C₇)-Cycloalken, bevorzugt Cyclopenten, ist.
4. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel acide Gruppen mit einem pK_s-Wert von weniger 13 enthält.
- 50 5. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polykondensationsprodukt ist aus Phenolen oder sulfamoyl- oder carbamoyl-substituierten Aromaten mit Aldehyden oder Ketonen, ein Umsetzungsprodukt von Diisocyanaten mit Diolen oder Diaminen oder ein Polymer mit Einheiten aus Vinylaromaten, N-Aryl-(meth)acrylamiden oder Aryl-(meth)acrylaten, wobei diese Einheiten jeweils noch eine oder mehrere Carboxylgruppen, phenolische Hydroxygruppen, Sulfamoyl- oder Carbamoylgruppen enthalten.
- 55 6. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polykondensationsprodukt ein Novolak ist, bevorzugt ein Cresol/Formaldehyd- oder ein Cresol/Xylenol/Formaldehyd-Novolak, wobei der Anteil an Novolak bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Bindemittel, beträgt.

7. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Bindemittels 40 bis 99,8 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99,4 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 bis 99 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteil des Gemisches.
- 5 8. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der IR-absorbierende Farbstoff nach einer kurzzeitigen Nacherwärmung keinen Löslichkeitszuwachs erfährt.
9. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des IR-absorbierenden betainischen oder betainisch-anionischen Cyaninfarbstoffs der Formel (I) 0,2
10 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,6 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Feststoffe des Gemisches, beträgt.
- 10 11. Strahlungsempfindliches Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Abdeckung des nahen IR-Bereichs, d.h. des IR-Bereiches von 700 bis 1100 nm, insbesondere von 800
15 bis 1100 nm, zwei oder mehr verschiedene betainische oder betainisch-anionische Farbstoffe der Formel I enthält.
11. Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Rußpigment enthält, das bevorzugt vordispersiert ist, wobei das Dispergierungsmittel phenolische Hydroxygruppen enthält.
- 20 12. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus dem Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 besteht.
13. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger, einer Schicht, die im wesentlichen aus einem in Wasser unlöslichen, in wäßrig-alkalischer Lösung dagegen löslichen oder zumindest quellbaren organischen polymeren Bindemittel
25 besteht und einer Farbstoffschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Farbstoffschicht im wesentlichen aus mindestens einem der betainischen oder betainisch-anionischen Cyaninfarbstoffe gemäß Anspruch 1 oder 2 besteht.
14. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß sich auf der strahlungsempfindlichen Schicht bzw. auf der Farbstoffschicht eine Deckschicht aus mindestens einem wasserlöslichen polymeren Bindemittel befindet.
30
15. Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserlösliche polymere Bindemittel Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, teilverseiftes Polyvinylacetat, Gelatine, ein Kohlehydrat oder Hydroxyethylcellulose ist.
35
16. Aufzeichnungsmaterial gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus einer Aluminiumfolie besteht.
17. Verfahren zur Herstellung einer Druckform, wobei ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit Infrarotstrahlung bildmäßig bestrahlt und anschließend mit einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt wird, dadurch
40 gekennzeichnet, daß das Aufzeichnungsmaterial einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 16 entspricht.

45

50

55